(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 374 650 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **31.03.93**

(51) Int. Cl.[5]: **C06D 5/06**, C06B 35/00

(21) Anmeldenummer: **89122756.3**

(22) Anmeldetag: **09.12.89**

(54) **Stabilisierter Treibsatz zur Erzeugung ungiftiger Treibgase.**

(30) Priorität: **20.12.88 DE 3842838**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.90 Patentblatt 90/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.03.93 Patentblatt 93/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 193 800
FR-A- 2 219 918
US-A- 2 981 616
US-A- 3 692 687

(73) Patentinhaber: **Dynamit Nobel Aktiengesellschaft**
Postfach 12 61
W-5210 Troisdorf/Bez. Köln(DE)

(72) Erfinder: **Bender, Richard, Dr.**
Hohe Marter 28
W-8560 Lauf(DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 374 650 B1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Treibsatz zur Erzeugung ungiftiger Gase, der infolge Zusatz bestimmter Substanzen gegenüber dem Angriff von Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid stabilisiert ist. Solche Treibsätze werden vorzugsweise in Airbag-Generatoren eingesetzt, die eine Lebensdauer von 15 Jahren haben müssen.

Treibsätze zur Erzeugung ungiftiger Treibgase sind an sich bekannt. Sie enthalten als gasliefernde Komponenten die nicht explosiblen Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, vorwiegend Alkaliazide, und als Oxidationsmittel Alkalinitrate oder -perchlorate. Auch CuO als Oxidationsmittel wurde bereits vorgeschlagen. Zur besseren Schlackenbildung werden den Sätzen ggf. feinkörniges Siliciumdioxid und/oder Boroxid oder andere schmelzbildende Substanzen zugefügt (vgl. DE 22 36 175-C3).

Diese azidhaltigen Treibsatzgemische haben jedoch den Nachteil, daß sie sich bereits bei Lagerung in kohlendioxidhaltiger Luftfeuchtigkeit teilweise unter Bildung von freier Stickstoffwasserstoffsäure zersetzen. Da diese Säure ein hochgiftiges Gas ist (MAK = 1 ppm) und außerdem bei erhöhter Temperatur sich explosionsartig zersetzt, ist die Entstehung dieser freien Säure unbedingt zu vermeiden. Es wurde deshalb bereits vorgeschlagen, den gesamten Treibsatz feuchtigkeitsdicht mit beispielsweise selbstklebenden Aluminiumfolien oder verlöteten Metallkapseln zu umhüllen. Diese Abdichtmittel gewähren jedoch keinen totalen Feuchtigkeitsausschluß für einen Airbag-Generator, der unter Verwendung eines solchermaßen geschützten Treibsatzes hergestellt ist, während dessen gesamter Lebensdauer. Die DE-OS 24 10 093 beschreibt ein gasbildendes Gemisch, das eine Metallazidverbindung, ein Oxidationsmittel und ein Silikat der Formel:

$$(Al_2O_3)_p(M_xO)_q(SiO_2)_r \cdot sH_2O$$

enthält, in der M für Lithium, Natrium, Kalium, Strontium, Magnesium oder Calcium,
x für 1 oder 2 steht,
p und q für 0 oder eine positive Zahl stehen,
wobei jedoch p und q nicht beide 0 sind,
r eine positive Zahl ist und
s für Null oder eine positive Zahl steht.

Diese gasbildenden Gemische zünden beim Tablettieren nicht und ergeben mechanisch widerstandsfähige Tabletten.

Die US-PS 2 981 616 offenbart einen Gasgeneratorsatz auf Azidbasis mit Natriumperoxid und unter anderem Magnesiumoxid als Katalysator in Mengen bis zu 3%.

Es bestand deshalb die Aufgabe, Treibsätze zur Erzeugung von ungiftigen Treibgasen aufzufinden, bei denen auch beim Zutritt von feuchter und kohlendioxidhaltiger Luft Stickstoffwasserstoffsäure nicht in Freiheit gesetzt wird.

In Erfüllung dieser Aufgabe wurden nun Treibsätze auf Basis von Alkaliaziden und anorganischen Oxidationsmitteln gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Stabilisatoren Magnesiumoxid oder ein Gemisch aus Magnesiumoxid und Talkum in Mengen > 3 und < 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtsatz, enthalten.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Zusätze können die azidhaltigen Treibsätze auch in feuchter und kohlendioxidhaltiger Luft gelagert werden, ohne daß Stickstoffwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird. Besonders vorteilhaft wirkt sich der erfindungsgemäße Zusatz bei solchen azidhaltigen Treibsätzen aus, die zusätzlich noch schmelzbildende Substanzen, wie pyrogene Kieselsäure oder Boroxid enthalten, da die Anwesenheit dieser Verbindungen in solchen Treibsätzen die Freisetzung von Stickstoffwasserstoffsäure begünstigen. Auch azidhaltige Treibsätze mit diesen schmelzbildenden Zusätzen werden erfindungsgemäß stabilisiert.

Die erfindungsgemäßen Zusätze wirken weiterhin als Preßhilfsmittel bei der Herstellung von Tabletten aus den erfindungsgemäßen Treibsätzen. Solche Tabletten zeigen einen besseren Zusammenhalt und lassen sich demzufolge stärker mechanisch beanspruchen als Tabletten, die den Zusatz nicht enthalten.

Diese verbesserte mechanische Festigkeit wird besonders durch den Zusatz von Talkum mit netzförmiger Struktur erzielt.

Unter Talkum soll erfindungsgemäß das natürlich vorkommende Mineral der Idealformel 3 MgO • 4 SiO_2 • H_2O verstanden werden, bei dem Teile des Magnesiumoxids durch Calciumoxid ersetzt sein können. Der Calciumoxidgehalt des Talkums kann zwischen 0 und 6 Gew.-%, bezogen auf das Talkum, liegen. Das Magnesiumoxid in dem Talkum kann auch teilweise durch Al_2O_3 oder Eisenoxid ersetzt sein. Der Anteil dieser Oxide im Talkum kann bis zu 4 Gew.-% für Al_2O_3 und bis zu 2 Gew.-% für Fe_2O_3 liegen. Demzufolge liegt der MgO-Gehalt des erfindungsgemäß eingesetzten Talkums zwischen 26 und 31,6 %. Das Talkum muß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Treibsätze in Gasgeneratoren für Fahrzeug-Airbags asbestfrei sein.

Der Gehalt an Talkum und MgO in den erfindungsgemäßen Treibsätzen liegt zwischen 3 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 8 Gew.-%. Prinzipiell ist es möglich, nur einen der beiden Stoffe zur Erzielung der gewünschten Wirkung einzusetzen. Vorzugsweise wird jedoch ein Gemisch der beiden Substanzen eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von MgO : Talkum bevorzugt zwischen 1 : 1,3 und 1 : 10, besonders bevorzugt

zwischen 1 : 2 und 1 : 3 liegt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Treibsätze noch eine schmelzfördernde Substanz, wie sie beispielsweise in der DE 22 36 175-C3 beschrieben ist. Bevorzugt wird dazu feindisperse Kieselsäure oder Boroxid eingesetzt. Die feindisperse Kieselsäure hat eine spezifische Oberfläche von 100 bis 500 m^2/g, vorzugsweise von 200 bis 400 m^2/g, und wird bevorzugt in Mengen zwischen 16 und 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Satz, eingesetzt.

Der Anteil der Alkaliazide in den beanspruchten Sätzen liegt im allgemeinen zwischen 50 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 54 und 57 Gew.-%. Das bevorzugte Oxidationsmittel ist Kaliumnitrat, das teilweise auch durch Natriumnitrat ersetzt sein kan. Jedoch sind auch andere anorganische Oxidationsmittel prinzipiell einsetzbar.

Beispiel

Es wurde eine Mischung hergestellt aus
57 Gew.-Teilen
Natriumazid
18 Gew.-Teilen
Kaliumnitrat
18 Gew.-Teilen
pyrogener Kieselsäure (spez. Oberfläche 200 m^2/g)
5 Gew.-Teilen
Talkum
2 Gew.-Teilen
MgO.

Das Talkum hatte einen Anteil an CaO von 4,0 Gew.-% und an Al_2O_3 von 3,0 Gew.-%. Demzufolge lag der Gehalt an MgO bei 28,0 Gew.-%.

Das Gemisch wurde mit einem Preßdruck von ca. 1 t/cm^2 zu Tabletten von 20 bis 30 mm Durchmesser gepreßt. Bei Lagerung in Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % und einem CO_2-Gehalt von 1 % während 48 und 96 Stunden entstand keine freie Stickstoffwasserstoffsäure.

Patentansprüche

1. Treibsatz zur Erzeugung ungiftiger Treibgase auf der Basis von Alkaliaziden und anorganischen Oxidationsmitteln, **dadurch gekennzeichnet,** daß er als Stabilisatoren Magnesiumoxid oder ein Gemisch aus Magnesiumoxid und Talkum in Mengen > 3 und < 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtsatz, enthält.

2. Treibsatz gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Gemisch aus MgO und Talkum das Verhältnis von Talkum : MgO zwischen 10 : 1 und 1,3 : 1 liegt.

3. Treibsatz gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er außer Alkaliaziden und anorganischen Oxidationsmitteln noch feindisperses Siliciumoxid oder andere Substanzen, die zur Bildung glasartiger Schmelzen führen, enthält.

Claims

1. Propellant charge for production of nonpoisonous propellant gases which is based on alkali azides and inorganic oxidation agents, characterised in that it contains as stabilizers magnesium oxide or a mixture of magnesium oxide and talc in amounts > 3 and < 10 % by weight, relating to the total charge.

2. Propellant charge according to Claim 1, characterised in that the ratio of talc : MgO in the mixture of MgO and talc lies between 10 : 1 and 1.3 : 1.

3. Propellant charge according to Claim 1 or 2, characterised in that it contains further, besides alkali azides and inorganic oxidation agents, finely dispersed silicon oxide or other substances which lead to the formation of glass-like melts.

Revendications

1. Propergol solide pour la production de gaz propulseurs non toxiques, à base d'azotures alcalins et d'agents d'oxydation minéraux, **caractérisé** en ce qu'il contient, comme stabilisants, de l'oxyde de magnésium ou un mélange d'oxyde de magnésium et de talc, en une proportion supérieure à 3 % en poids et inférieure à 10 % en poids, ladite proportion étant rapportée à la totalité de l'ensemble.

2. Propergol solide selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que, dans le mélange de MgO et de talc, le rapport talc:MgO est compris entre 10:1 et 1,3:1.

3. Propergol solide selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé** en ce qu'il contient encore, outre des azotures alcalins et des agents d'oxydation minéraux, de l'oxyde de silicium finement dispersé ou d'autres substances qui conduisent à la formation de masses fondues vitreuses.